

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 531 – 537

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Synthesis and characterization of visible light driven novel Co-In layered photocatalyst

Fei Kong^{a, b}, Li Huang^{a, b}, Leilei Luo^{a, b}, Ying Wang^{a, b, *}, Zhigang Zou^{a, *}^a*Eco-materials and Renewable Energy Research Center (ERERC), Nanjing University, China.*^b*School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, China.*

Abstract

In this work, a series of novel Co-In layered photocatalysts with varying Co/In mole ratio were designed and synthesized by using narrow band gap indium as the layer element. XRD, N₂ adsorption-desorption technique and UV-vis spectrum were utilized to characterize the texture and the photo-adsorption property of the Co-In LDH samples. XRD result indicates that the samples possess hydrotalcite-like layered structure, and UV-vis spectrum depicts these materials have good absorption to visible light. The photo-adsorption property of the samples is dependent on its Co/In mole ratio. The calcined LDH materials showed high photocatalytic activity on the degradation of Methylene Blue (MB) under visible light irradiation, which is related to the formation of Co(III).

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: Co-In LDH; Visible light; Photocatalysis; Degradation

可见光活性的新型 Co-In 层状光催化材料的合成与表征

孔飞^{a, b}, 黄丽^{a, b}, 骆磊磊^{a, b}, 王英^{a, b, *}, 邹志刚^{a, *}^[1] 环境材料与再生能源研究中心, 国家微结构实验室, 南京大学^[2] 化学化工学院, 南京大学

* Corresponding author. Tel.: +86-25-83621219; fax: +86-25-83686632.

E-mail address: wangy@nju.edu.cn (Wang Ying); zgrou@nju.edu.cn (Zou Zhigang).

摘要

利用铟的带隙较窄的特性设计合成了一系列的不同 Co/In 摩尔比的 Co-In 水滑石结构的光催化材料。利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、 N_2 吸附-脱附技术以及 UV-Vis 漫反射等表征方法对材料进行测试,研究了材料的结构特征以及光吸附特性。XRD 的特征衍射峰表明所合成的材料具有类水滑石结构,孔分布测定表明材料具有分级孔结构。UV-Vis 漫反射图谱揭示了 Co-In 水滑石材料对可见光有着良好的吸收,可见光的响应性能与 Co/In 摩尔比有关。500℃煅烧后的层状材料在可见光辐照下能够有效降解罗丹明 B (RhB)。对材料的光催化机理研究表明 Co(III)的生成增加了材料的光催化性能。

关键词: Co-In 层状材料; 可见光; 光催化; 降解

1. 简介

随着化石能源的大量消耗以及随之而来的环境污染的日益严重,能源短缺及环境问题已经成为全世界关注的焦点,而太阳能作为一种无污染的清洁能源有着很好的应用前景。因此,对于能够有效利用可再生的太阳能的新型光催化材料的研发成为了紧迫的课题。有报导利用湿化学方法合成了一些拥有大比表面积和良好晶型的有序的层状双金属氢氧化物高效光催化材料。这类具有水滑石结构的光催化材料,在可见光辐照下有着较好的光活性。

层状双金属氢氧化物 (LDHs), 又称水滑石, 是一种八面体的水镁石结构。其层间的部分二价离子被三价的金属离子所取代, 由于取代所造成的多余电荷由层间阴离子 CO_3^{2-} 及 Cl^- 所中和。在高温煅烧下, 将层间阴离子的除去后, 得会得到微孔大比表面的双金属氧化物[1]。然而有趣的是由于水滑石结构有着“记忆效应”, 在一定的条件下, 焙烧后的产物能够部分恢复到具有有序层状结构的 LDHs[2, 3]。研究者们利用不同的合成方法通过调变层板骨架阳离子、表面负载活性物种、层间柱撑无机或有机基团已合成了各种功能性层状材料, 层状金属氢氧化物由于其结构特点, 在催化[4,5]、吸附[6]、离子交换、医药、阻燃[7]等领域有着广泛的应用。近年来, 类水滑石类层状材料在光催化领域中引起广泛关注, Patzko 等制备了 ZnAl 的双层水滑石材料, 发现其有着独特的形貌结构以及大的比表面积, 这对其在光催化氧化苯酚的反应中有着积极的促进作用[8]。通过制备双层金属氢氧化物前驱体来制备的大孔的 $ZnFe_2O_4$ 和尖晶石结构的 $ZnAl_2O_4$ 的水滑石, 在光催化降解苯酚的活性测试中, 其效果远远好于利用共沉淀法所制备的这两种水滑石结构的光催化剂[9, 10]。但是, 由于这两种水滑石结构的催化剂光吸收受 ZnO 影响, 而 ZnO 的带隙较大, 使得催化剂的主要吸收区限制在紫外光内, 因此提高水滑石类材料对可见光的利用率便是此类材料发展的一个方向。

本文利用铟的带隙较窄的特性设计合成了一系列的不同 Co/In 摩尔比的 Co-In 水滑石结构的可见光响应的光催化材料。利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、 N_2 吸附-脱附技术以及 UV-Vis 漫反射等表征方法对材料进行测试, 研究了材料的结构特征和光催化性能。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, AR, 国药集团化学试剂有限公司; $InCl_3 \cdot 4H_2O$, AR, 国药集团化学试剂有限公司; $NaCO_3$, AR, 南京化学试剂有限公司; NaOH, AR, 南京试剂有限公司。

2.2. 合成方法

采用共沉淀方法合成 Co/In 层状材料。在 35℃ 下, 配制 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $InCl_3 \cdot 4H_2O$ 的低

饱和溶液,使 $[\text{Co}^{2+}]:[\text{In}^{3+}]=2\sim 9$,并配制 NaCO_3 和 NaOH 的混合碱液并保证 $[\text{CO}_3^{2-}]:[\text{In}^{3+}]=2$ 且 $[\text{OH}^-]=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,配制 $\text{PH}=13$ 的 NaOH 的溶液,将 Co/In 混合液滴加到混合碱性溶液中,并随时滴加 $\text{PH}=13$ 的 NaOH 的溶液保持溶液的 $\text{PH}=11\sim 12$ 。滴加完毕后在 75°C 的水浴中搅拌至沉淀完全生成,陈化 24h。所得样品在 500°C 通空气的条件下,煅烧 5h,标记为 $n\text{Co/In-500}$, n 代表 $[\text{Co}^{2+}]:[\text{In}^{3+}]$ 的值。

2.3. 样品的表征

样品的粉末 X 射线衍射 (X-ray powder diffraction) 在日本 X 射线衍射仪 X-ray Diffractometer (Utilma III) 上测试, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线的波长为 1.540562\AA 。X 射线管电压与电流分别为 40 kV 和 40 mA ,扫描范围为 2θ 值从 10° 到 80° 。氮气吸附脱附等温线的测定使用的是美国的 Micromeritics-3000 (Micromeritics) 系统。将大约 100mg ($20\sim 40$ 目) 样品在一定温度下进行氮气吹扫预处理,预处理的温度由样品性质决定,一般在 150°C 左右,未焙烧的层状氢氧化物一般在 110°C 左右。吹扫大约三小时, BET 法测定样品的比表面积,相对压力的范围在 $0.05\sim 0.22$ 之间; BJH 法通过等温线的脱附支计算孔分布。紫外可见漫反射谱采用 Shimadzu UV-2401 PC 型分光光度计测定, BaSO_4 为参比样。扫描波长范围为 $800\sim 190\text{nm}$ 。

2.4. 光催化活性评价

样品的光催化活性通过可见光下降解罗丹明 B (RhB) 溶液来评价。 0.1g 催化剂分散在 100ml $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 溶液中,超声十分钟使催化剂在溶液中分散均匀。避光搅拌 40 分钟使溶液达到吸脱附平衡,此时取出约 5ml 溶液置于离心管中,作为起始浓度 C_0 ,然后开灯照射。光源为 300W 氙灯 (ILC Technology, CERMAX LX-300),通过加入 420nm 的截止滤波片使透过光的波长范围为可见光。调节电流为 20A ,在匀速搅拌下每隔一定的时间 (约 30 分钟) 取出约 5ml 混合溶液置于离心管中待测。光降解的时间依据催化剂的降解速率而定。最后,调至电流为最小值,关闭光源。将剩余溶液离心回收催化剂。

吸光度的测定:一系列待测溶液经离心分离后,取上层清液装入的石英比色皿中,置于紫外可见分光光度计上测定吸光度。波长选定在 RhB 的最大吸收波长 550nm 处。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 表征结果

图 1 是 Co-In 层状化合物及高温煅烧后的复合金属氧化物的广角 XRD 图谱。在图 1 (A) 中显示了典型的层状类水滑石化合物的衍射图谱。在图中还可以很明显地看出各样品的衍射图谱随着 Co 含量的不同所存在的差异:当 Co/In 的摩尔比增加时,广角 XRD 上 (003) 衍射峰 ($2\theta=11.5^\circ$) 和 (006) 衍射峰 ($2\theta=23.0^\circ$) 的峰强度逐渐减弱,这类位于 $5\sim 25^\circ$ 2θ 范围的 $(00l)$ 衍射峰与层间的电子密度和阴离子的尺寸有关 [11]。与此相反,反映金属氢氧化物层板性质的 (110) 衍射峰在强度上没有明显的变化。表明层间阴离子为碳酸根时,其金属氢氧化物层板结构保持不变。对于在 2θ 为 $30\sim 50^\circ$ 范围内可区分不同的水滑石晶型,图中 $(0kl)$ 衍射峰 (012) , (015) 和 (018) , 变化规律是一致的,即随着 Co 含量的增多其峰强度又逐渐减弱。且在 9Co-In 样品 2θ 为 51° 处出现了 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的特征衍射峰。图 1 (B) 中可以看出空气中 500°C 煅烧后,类水滑石的层状结构完全坍塌,并伴随生成了 Co_3O_4 及 In_2O_3 。在 2Co-In LDH 的 XRD 衍射峰中,能够明显看出 In_2O_3 晶相的特征衍射峰,但是随着 Co 含量的增加 In_2O_3 晶相衍射峰强度也有所减弱,而 Co_3O_4 晶相衍射峰逐渐增强。

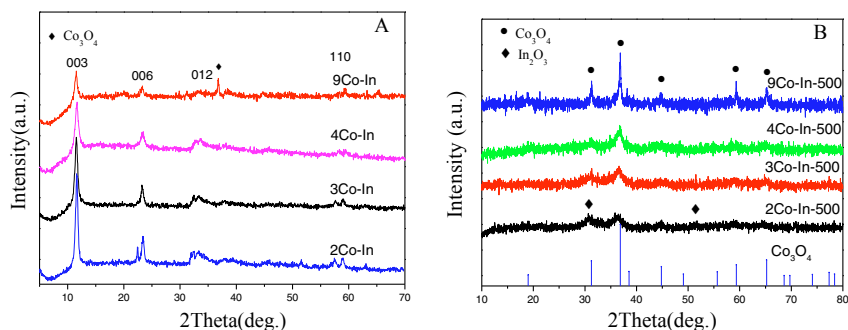


图 1. A: 未焙烧样品的广角 XRD 谱图; B: 500 °C焙烧样品的广角 XRD 谱图

Fig.1 A: Wide angle XRD patterns of as-prepared nCo-In LDH samples; B: Wide angle XRD patterns of calcined nCo-In LDH samples.

3.2. BET 表征结果

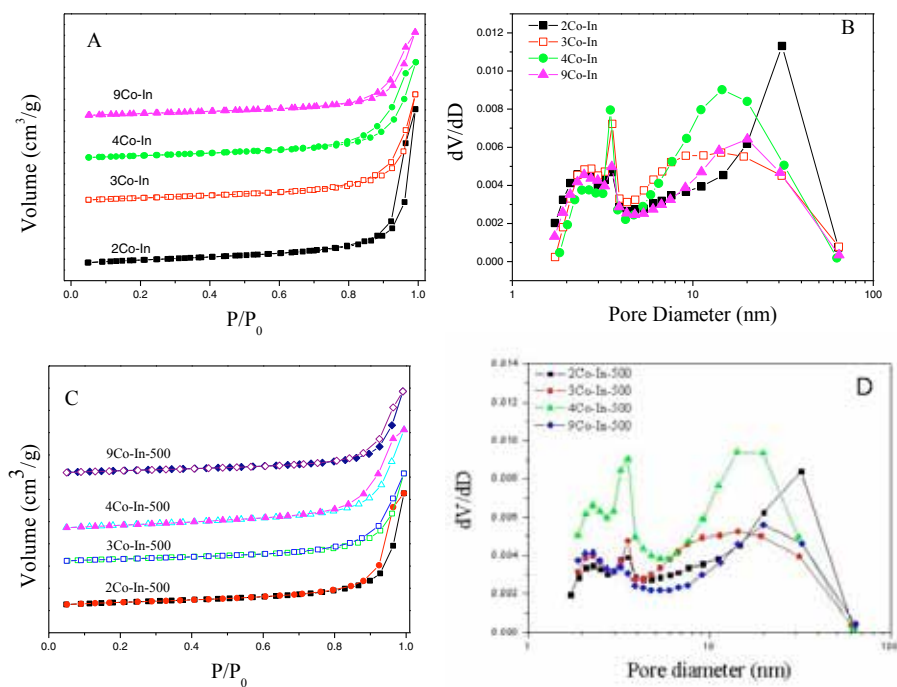


图 2 nCo-In 样品以及 nCo-In-500 样品的 N₂ 吸附脱附曲线(A, C)及孔径分布曲线(B, D)。

Fig. 2. N₂ sorption isotherms at 77 K (A, C) and pore size distributions (B, D) of nCo-In and nCo-In-500.

类水滑石化合物一个很重要的性质就是经过高温煅烧后所得到的复合氧化物通常具有较大的比表面积，我们对所合成的一系列样品进行了比表面的测定与表征。图 3 是 Co-In LDH 样品以及 Co-In-500 样品的 N₂ 吸附脱附曲线(A, C)及孔径分布曲线(B, D)。无论是否经过焙烧，所有的样品

都具有 IV 型等温线, 说明样品均具有介孔结构。对于层状化合物, 如图 2A 所示, 在较高相对压力 p/p_0 下的 H3 型滞后环是由于层状金属氢氧化物的板层堆积形成的狭缝孔[12]。在图 2B 中观察到样品分别在大约 3.5nm 和 20nm 处具有双孔分布, 并且随着 Co 掺杂量的增加, 在 30nm 处的介孔分布更加集中。等温线与孔径分布的规律同样在焙烧后样品中能够观察到, 如图 2C 和 2D 所示。对于 9Co-In-500, 2-6nm 范围内的孔基本消失, 只有单一的较大孔径的孔分布, 说明层状结构已经完全消失, 所形成的是复合金属氧化物颗粒之间的堆积孔。表 1 为样品焙烧前后的比表面积、孔体积与孔径分布数据。样品在焙烧前, 比表面积随着 Co 含量的增加而逐渐减小, 而比表面积在焙烧后逐渐减小, 但 4Co-In LDH 样品在焙烧后比表面积具有最大的比表面积。所有样品的孔体积在焙烧前后的变化不是十分明显, 孔径在焙烧前后样品的都略微减小, 这是由于焙烧后层状结构发生了变化, 而且 4Co-In LDH 的孔径变化最大, 具有最小的孔径。

表 1 Co-In 水滑石样品的织构性质

Table 1. Textural analysis results of nCo-In samples

Sample	SBET(m ² /g)	Pore Volume(m ³ /g)	Pore Size (4V/A)(nm)
2Co-In	83.9	0.58	28.5
2Co-In-500	66.3	0.41	24.6
3Co-In	67.1	0.40	24.6
3Co-In-500	57.4	0.32	22.5
4Co-In	64.6	0.37	23.2
4Co-In-500	79.9	0.37	18.3
9Co-In	59.5	0.32	22.0
9Co-In-500	53.1	0.30	22.5

3.3. 光催化性质表征

所合成的样品焙烧后的紫外可见光谱如图 4 所示。通过对紫外可见光谱的研究可以分析 Co 离子的掺杂是如何影响样品的光物理与光化学性质的。从图中可以看出, 对于 nCo-In LDH 而言, Co(II)的 1Ag(I)→1T2g(I)跃迁表现在 260 nm 的峰的出现。在 406 nm、537 nm 以及 600-800 nm 的吸收峰分别是 Co(III)的 4T1g(F)→4T2g(P)、4T1g(F)→4A2g(F)以及

4T1g(F)→4T2g(F)的跃迁。且随着 Co 的含量的增加, 406 nm 以及 600-800nm 的吸收峰的强度也在增强, 这是由于 Co(III)的 1Ag(I)→1T1g(I)跃迁的数量的增加造成的。这也就从另一个方面说明了随着 Co 含量的增加, 在焙烧之后一部分的 Co(II)转换为 Co(III)。而且从漫反射吸收谱图中可以看出, 通过调节 Co 的含量, 可以调变复合金属氧化物的能带结构, 进而在一定程度上可以改变样品对可见光的光吸收性质。

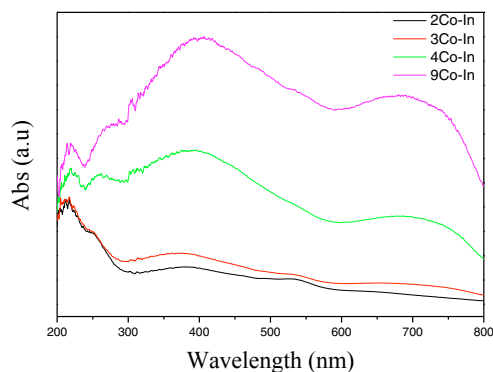


图 4. 焙烧后 nCo-In 样品的紫外可见漫反射吸收光谱

Fig. 4 The UV-visible diffuse reflectance spectra of calcined nCo-In LDH samples.

在光催化性能方面，采用液相降解亚甲基蓝溶液来评价催化剂的催化活性。由于 4Co-In-500 具有最大的比表面积，因此我们着重选择此样品来研究在可见光下的催化活性。如图 5 所示，在可见光辐照下经过 3h 的对 RhB 的降解，4Co-In-500 可以将 20mg/L 的 RhB 降解 56%，这相对于基本无可见光催化活性的 Co 催化剂或 In 催化剂而言，有很大的提高，这可以从两个方面加以解释。首先是由于 Co-In 层状化合物的特殊电子结构导致的对可见光吸收特性的红移，从而增加了对可见光的吸收[13]。另外，吸附过程是光催化反应的前提条件，被降解的有机污染物只有预先吸附在催化剂的表面，才能被催化剂产生的光生电子与空穴降解。由此看来，这种层状光催化剂具有的孔结构能够更好地吸附染料分子而在光催化过程中起着重要的作用。而且大的比表面积与特殊的双孔结构能够确保充足的反应活性位以及对 MB 分子的吸附，从而使催化效率得以提高。

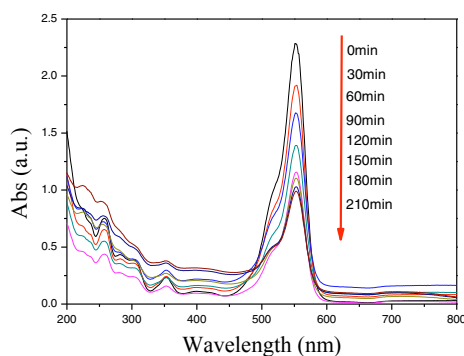


图 5. 可见光辐照下 4Co-In-500 对 RhB 的光催化降解

Fig. 5. Photocatalytic properties of 4Co-In-500 for degrading rhodamine B under visible light radiation (wavelength >420 nm)

4. 结论

1. 通过传统的共沉淀方法制备了一种 Co-In 层状化合物。通过逐渐增加 Co 的含量，层状化合物的结构发生不同程度的畸变，热稳定性降低。

2. 焙烧之后的复合金属氧化物都具有较好的在可见光下催化降解亚甲基兰的活性，而且 4Co/In-500 具有最大的比表面积。样品本身具有较大的比表面积与相对规整的层状形貌，以及其较好的光催化活性，较之高温固相烧结法，本实验中样品的合成方法既能节约时间又节约能源。
3. 催化剂的作用机理可以归因于染料敏化机理与复合半导体氧化物机理两种因素。这些结果均说明水滑石类化合物作为一种新型光催化材料具有十分广阔的应用前景，对于提高可见光的利用率将具有重要意义。

参考文献

- [1] Reichle WT, Kang SY, Everhardt DS. *J Catal* 1986;**101**:352.
- [2] Rocha J, Arco Md, Rives V, Ulibarri MA. *J Mater Chem*.1999;**9**:2499.
- [3] Rajamathi M, Nataraja GD, Ananthamurthy S, Kamath PV. *J Mater Chem* 2000;**10**:2754.
- [4] Wang Y, Han XW, Ji A., Shi LY, Hayashi S. *Micro Meso Mater* 2005;**77**:139.
- [5] Shi LY, Ji A, Gao L, Wang Y. *Stu Surf Sci Catal* 2005;**158**:549.
- [6] Yang L, Shahrivari Z, Liu PKT, Sahimi M, Tsotsis TT. *Ind Eng Chem Res* 2005;**44**:6804.
- [7] Shi L, Li DQ, Li SF, Wang JR, Duan X. *Chinese Science Bulletin* 2005;**50**:327.
- [8] Patzkó Á, Kun R, Homok V, Dékány I, Engelhardt T, Schall N. *Colloid Surface A:Physicochem. Eng Aspects* 2005;**265**:64.
- [9] Zou L, Li F, Xiang X, Evans DG, Duan X. *Chem. Mater* 2006;**18**:5852.
- [10] Meng WQ, Li F, Evans DG, Duan X. *J Porous Mater* 2004;**11**:97.
- [11] Thomas GS, Radha AV, Kamath PV, Kannan S, *J Phys Chem B* 2006;**110**:12365.
- [12] Sing KSW, Everett DH., Haul RAW, Moscou L, Pierotyi RA, Rouquérol J, Siemieniowska T, *Pure Appl Chem* 1985;**57**:603.
- [13] Kudo A, Yanagi H, Hosono H, Kawazoe H, *Mat Sci Eng B*. 1998;**54**:51.